

4696/FA

R E P U B L I Q U E F R A N C E



J1033 U.S. PTO

#3  
09/930153

08/16/01

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **15 JUIN 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>

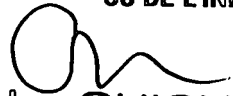
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

|   |                      |  |  |
|---|----------------------|--|--|
| <p><b>REMISE DES PIÈCES</b><br/>DATE <u>17.08.2000</u><br/>LIEU <u>99</u><br/>N° D'ENREGISTREMENT<br/>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0010695</b><br/>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>17 AGUT 2000</b></p>      |                      | <p><b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b><br/>François ANDREEFF<br/>Ingénieur en Chef au Département Brevets<br/>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE<br/>1 et 4, avenue de Bois-Préau<br/>92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE</p>  |  |
| <p><b>Vos références pour ce dossier</b><br/>(facultatif) IFP3-FA/SH</p>  |                      |  |  |
| <p><b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p>  |                      |  |  |
| <p><b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b></p>  |                      | <p><b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b></p>   |  |
| Demande de brevet   |                      | <input checked="" type="checkbox"/>  |  |
| Demande de certificat d'utilité   |                      | <input type="checkbox"/>   |  |
| Demande divisionnaire   |                      | <input type="checkbox"/>   |  |
| Demande de brevet initiale  |                      | N°   | Date <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u> |
| ou demande de certificat d'utilité initiale   |                      | N°   | Date <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u> |
| Transformation d'une demande de brevet européen   |                      | <input type="checkbox"/>   | N°   |
| Demande de brevet initiale  |                      | Date   | <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u>      |
| <p><b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b></p> <p>MATERIAUX COMPORTANT DES GROUPEMENTS ORGANIQUES CONTENANT DU PHOSPHORE LIE PAR L'INTERMEDIAIRE D'ATOMES D'OXYGENES A UN OXYDE MINERAL</p> |                      |  |  |
| <p><b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b></p>   |                      | <p>Pays ou organisation<br/>Date <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u> N° <u>    </u><br/>Pays ou organisation<br/>Date <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u> N° <u>    </u><br/>Pays ou organisation<br/>Date <u>    </u> / <u>    </u> / <u>    </u> N° <u>    </u><br/><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p> |  |
| <p><b>5 DEMANDEUR</b></p>   |                      | <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>   |  |
| Nom ou dénomination sociale   |                      | INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE   |  |
| Prénoms   |                      |  |  |
| Forme juridique   |                      | Organisme professionnel  |  |
| N° SIREN  |                      |  |  |
| Code APE-NAF  |                      |  |  |
| Adresse   | Rue                  | 1 et 4, avenue de Bois-Préau   |  |
|   | Code postal et ville | 92852  | RUEIL-MALMAISON CEDEX                        |
| Pays  |                      | FRANCE   |  |
| Nationalité   |                      | Française  |  |
| N° de téléphone (facultatif)  |                      | 01.47.52.60.00   |  |
| N° de télécopie (facultatif)  |                      |  |  |
| Adresse électronique (facultatif)   |                      |  |  |

|  |                      |   |  |
|--|----------------------|---|--|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE <u>17.08.2000</u><br>LIEU <u>99</u>  |                      | Réservé à l'INPI  |  |
| N° D'ENREGISTREMENT<br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0010695</b>   |                      | DB 540 W / 260899   |  |
| <b>Vos références pour ce dossier :</b><br><i>(facultatif)</i>   |                      |   |  |
| <b>6 MANDATAIRE</b>  |                      |   |  |
| Nom  |                      | ANDREEFF  |  |
| Prénom   |                      | François  |  |
| Cabinet ou Société   |                      | INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  |  |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel  |                      |   |  |
| Adresse  | Rue                  |   |  |
|  | Code postal et ville | 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX   |  |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i>  |                      | 01.47.52.62.84  |  |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i>  |                      | 01.47.52.70.03  |  |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i>   |                      |   |  |
| <b>7 INVENTEUR (S)</b>   |                      |   |  |
| Les inventeurs sont les demandeurs   |                      | <input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée  |  |
| <b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>  |                      |   |  |
| Établissement immédiat ou établissement différé  |                      | <input checked="" type="checkbox"/> Oui<br><input type="checkbox"/> Non   |  |
| Paiement échelonné de la redevance   |                      | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Oui<br><input type="checkbox"/> Non   |  |
| <b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>  |                      | Uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i><br><input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i> |  |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes  |                      |   |  |
| <b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)<br>Rueil-Malmaison, le 7 août 2000 |                      | INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE<br>Département Brevets<br>  |  |
|  |                      | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI<br><br>L. GUICHET   |  |

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0010695

**TITRE DE L'INVENTION :**

**MATERIAUX COMPORTANT DES GROUPEMENTS ORGANIQUES CONTENANT DU  
PHOSPHORE LIE PAR L'INTERMEDIAIRE D'ATOMES D'OXYGENES A UN OXYDE MINERAL**

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

François ANDREEFF  
Ingénieur en Chef au Département Brevets  
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
1 et 4, avenue de Bois-Préau  
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

Alain FORESTIERE,  
demeurant 1369, Chemin du Pelet 69390 VERNAISON FRANCE

P. Hubert MUTIN,  
demeurant 5, rue Ravel 34830 CLAPIERS FRANCE

André VILOUX,  
demeurant 3, lotissement Mas de Priou II 34980 MONTFERRIER SUR LEZ FRANCE

Gilles GUERRERO,  
demeurant 42, rue des Grenadiers 34500 BEZIERS FRANCE

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Rueil, le 4-08-00

**INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**  
Département Brevets

**FRANÇOIS ANDREEFF**  
Ingénieur en Chef

La présente invention concerne des matériaux comportant des groupement organiques contenant du phosphore lié par l'intermédiaire d'une liaison covalente à un oxyde minéral et le plus souvent un autre groupe fonctionnel le plus souvent terminal tel que par exemple un groupe fonctionnel contenant du soufre, ainsi que leur préparation par greffage. Elle concerne également les diverses applications de ces matériaux notamment en catalyse en particulier quand le groupement organique contenant du soufre est un groupe terminal sulfonique ou un dérivé sulfonique, également comme adsorbant ou complexant en particulier quand le groupement organique contenant du soufre est un groupe terminal thiol ou un dérivé du groupe thiol tel que par exemple un sulfure ou un polysulfure.

10

Ces matériaux offrent une alternative aux matériaux résultant du greffage de groupements organosiliciés sur des oxydes minéraux ou des polysiloxanes réticulés, pour l'hétérogénéisation par greffage de fonctions organiques. L'utilisation de groupements phosphorés et organophosphorés présente différents avantages par rapport à l'utilisation de groupement organosiliciés. La facilité de formation et la stabilité des liaisons P-O-métal est plus importante que celle des liaisons Si-O-métal ce qui permet l'utilisation de matrices d'oxydes minéraux autres que la silice (par exemple l'alumine, le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de titane) offrant une meilleure stabilité chimique. L'absence de réactions d'homocondensation POH/POH dans les conditions usuelles de préparation assure une meilleure homogénéité c'est-à-dire la formation des seules liaisons P-O-métal à l'exclusion des liaisons P-O-P.

20

Des matériaux, utilisés en particulier comme adsorbant, obtenus par réaction entre les sites réactifs de particules d'oxydes/hydroxydes sur un composé phosphoré contenant un ou plusieurs groupes organiques acides sont par exemple décrits dans les brevets US 4,788,176, US 4,994,429. Selon l'enseignement de ces brevets ces composés sont obtenus par greffage des oxydes/hydroxydes à l'aide de composés acides tels que des dérivés des acides phosphoniques ou phosphiniques. Le greffage débute à un pH très acide par exemple égal à 1,8 ce qui entraîne une formation d'une phase phosphonate d'aluminium dans le cas où les particules sont des particules d'alumine comme cela sera montré dans un exemple comparatif donné ci-après par analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire du phosphore  $^{31}$  et par comparaison de la surface spécifique de l'alumine avant et après greffage. Par ailleurs l'utilisation de composés acides et d'une forte acidité pour effectuer le greffage peut conduire à la formation de multicouches ou phase phosphonate d'aluminium comme cela est par exemple mentionné dans l'exemple 1 du brevet US 4,786,628 ce qui est défavorable dans les

30

utilisations de ces solides notamment en catalyse. L'enseignement de ce brevet US 4,786,628 n'est d'ailleurs pas clair puisque selon la figure 7 illustrant l'invention il est mentionné que l'on doit employer une solution d'acide phosphonique et/ou phosphinique d'au moins 0, 1 molaire en contradiction avec l'enseignement de l'exemple 1, dans l'exemple 2 le pH initial est 1,8 comme cela est visible sur la figure 6 et de plus selon l'exemple 4, l'alumine est traitée avec une solution 0,3 molaire d'acide n-heptadecylphosphonique. Le brevet US 4,994,429 donne un exemple d'un oxyde d'aluminium greffé par un groupe fonctionnel contenant du soufre sous forme d'un groupe sulfonique qui est introduit par mise en réaction du solide minéral, greffé à l'aide de l'acide phénylphosphonique, avec de l'acide sulfurique fumant c'est-à-dire contenant de l'anhydride sulfurique, donc un milieu très acide avec un risque non négligeable d'attaque de l'alumine. Par ailleurs aucun des brevets cités ci-devant n'enseigne de méthode de préparation d'oxyde fonctionnalisés comprenant un groupe contenant du soufre relié à l'atome de phosphore par une chaîne aliphatique.

On a maintenant découvert un solide fonctionnalisé et une méthode de préparation par greffage de ce solide permettant de s'affranchir des inconvénients de la méthode de préparation de l'art antérieur et d'introduire la fonctionnalité souhaitée soit avant ou après l'étape de greffage, mais de préférence avant.

Dans sa définition la plus large, les solides fonctionnalisés objets de la présente invention peuvent se définir comme des matériaux fonctionnalisés comportant des groupements organiques contenant du phosphore liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral d'au moins un élément M, lesdits matériaux étant caractérisés en ce qu'ils sont essentiellement amorphes, en ce qu'ils comportent une couche essentiellement monomoléculaire de groupements organiques liés audit oxyde minéral par l'intermédiaire d'atome d'oxygènes dudit oxyde à l'atome de phosphore et en ce que lesdits matériaux sont essentiellement exempts de phase phosphate, phosphonate ou phosphinate dudit élément M. Au sens de la présente description les termes essentiellement exempts de phase phosphate, phosphonate ou phosphinate signifie que le nombre d'atomes de phosphore présents dans de telle phase du solide fonctionnalisé est inférieur à environ 10 % et souvent inférieur à environ 3 % du nombre total d'atomes de phosphore présents dans le solide. Les matériaux selon la présente invention comprennent de préférence un groupe contenant du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre lesdits matériaux étant essentiellement exempts de phase sulfate dudit élément M. Ce groupe contenant du soufre est situé à distance

de l'atome de phosphore et est relié au phosphore par une chaîne hydrocarbonée. Le plus souvent le phosphore et le soufre sont chacun situés à une extrémité de la chaîne hydrocarbonée.

- 5 Selon une forme particulière les matériaux de la présente invention ont un rapport élément M sur phosphore qui est d'environ 0,5 : 1 à environ 350 : 1 et souvent d'environ 10 : 1 à environ 250 : 1 et le plus souvent d'environ 15 : 1 à environ 200 : 1. Le rapport soufre sur phosphore est habituellement d'environ 0,05 : 1 à environ 10 : 1, souvent d'environ 0,1 : 1 à environ 5 : 1 et le plus souvent d'environ 0,4 : 1 à environ 2 : 1.

10

Le matériau de la présente invention est habituellement un matériau dans lequel M désigne un élément des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, des lanthanides ou des actinides de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics 45<sup>th</sup> edition 1964-1965) et souvent M désigne un élément choisi dans le groupe comprenant le  
15 titane, le zirconium, le fer, l'aluminium et de préférence parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium et l'aluminium.

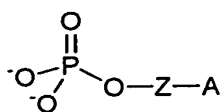
Le groupement organique contenant du soufre est de préférence choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés. Le groupement organique  
20 contenant du soufre est habituellement choisi dans le groupe formé par le groupement thiol de formule -SH, le groupement sulfure de formule -S-R1 dans laquelle R1 est un reste hydrocarboné et le groupement polysulfure de formule -(S)<sub>y</sub>-R1 dans laquelle y est un nombre supérieur ou égal à 2 et R1 est un reste hydrocarboné, ou dans le groupe formé par le groupement acide sulfonique de formule -SO<sub>3</sub>H, les groupements sulfonates organiques de  
25 formules -SO<sub>3</sub>R1 dans laquelle R1 est un reste hydrocarboné et les groupements sulfonates minéraux de formules -SO<sub>3</sub>(M')<sub>1/n</sub> dans laquelle M' est un élément de valence t du tableau périodique des éléments et de préférence un métal alcalin.

Dans les formules ci-devant R1 désigne un groupe hydrocarboné ayant le plus souvent de 1 à 24 atomes de carbone et par exemple un reste alkyle, aryle ou alkyl-aryle,

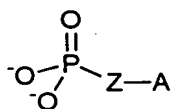
30

Les groupements phosphorés sont habituellement des groupements de type phosphates, phosphonates ou phosphinates représentés ci-après

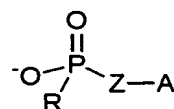




Phosphate



Phosphonate

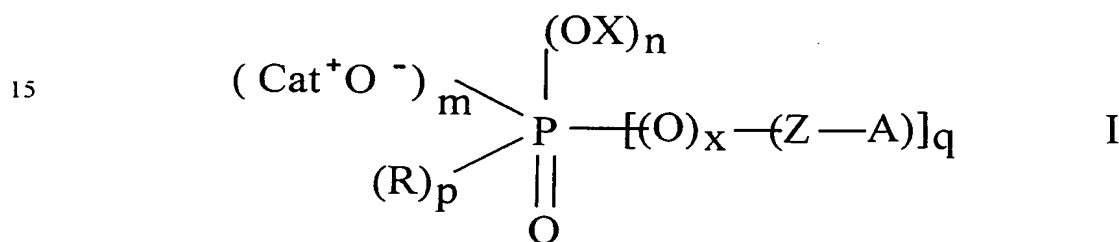


Phosphinate

### Exemples de groupements phosphorés

Dans cette représentation A désigne le groupement organique contenant de préférence du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre et Z est un groupe hydrocarboné défini ci-après en liaison avec le procédé de préparation des matériaux selon la présente invention.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un matériau tel que défini ci-devant dans lequel on met en contact une suspension dans un liquide d'au moins un oxyde minéral d'un élément M avec au moins une solution dans un solvant d'au moins un composé phosphoré de formule I



dans laquelle la somme  $m+n+p+q$  est égale à 3,  $m=0, 1$  ou  $2$ ,  $q=0, 1$  ou  $2$ ,  $x=0$  ou  $1$ ,  $p=0, 1$  ou  $2$ , R est un groupe hydrocarboné, X est un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné ou un groupe de formule  $\text{SiR}''_3$ , dans laquelle  $\text{R}''$  est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes,  $\text{Cat}^+$  est un cation monovalent et A est un groupe contenant du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre, ladite mise en contact étant effectuée dans des conditions de pression, de température et d'acidité du milieu telles qu'il ne se forme pratiquement pas de phase phosphate, phosphonate, phosphinate et sulfate dudit élément M. Habituellement Z est un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone et le plus souvent Z représente une chaîne hydrocarbonée aromatique ou une chaîne hydrocarbonée aliphatique et dans ce cas de préférence une chaîne hydrocarbonée

aliphatique saturée reliant le groupement contenant du phosphore au groupement contenant du soufre.

Le plus souvent le composé phosphoré employé est un composé de formule I dans laquelle  
 5 Cat<sup>+</sup> est un proton H<sup>+</sup> ou de préférence un cation alcalin, R est un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe alkyl-aryle ayant de 7 à 24 atomes de carbone, X est choisi dans le groupe formé par les groupes alcoyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les groupes alkyl-aryles ayant de 7 à 24 atomes de carbone et les groupes de  
 10 formule SiR''<sub>3</sub> dans laquelle R'' est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe alkylique bivalent saturé ou non ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe arylique bivalent ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou une groupe bivalent alkyl-arylique ou aryl-alkylique ayant de 7 à 24 atomes de carbone et A est un groupe contenant du soufre choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés. Ce groupe A est de  
 15 préférence un groupe thiol de formule -SH ou un groupe sulfonique de formule -SO<sub>3</sub>Cat'<sup>+</sup> dans lequel Cat'<sup>+</sup> représente un proton H<sup>+</sup> ou un cation monovalent tel que par exemple un cation d'un métal alcalin. Parmi ces composés phosphorés de formule I on utilisera avantageusement ceux dans lesquels Z est une groupe alkylique bivalent saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence un groupe polyméthylène et souvent un groupe  
 20 polyméthylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Le groupe A peut également être un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre, le plus souvent un groupe halogéné, tel que par exemple un atome de brome ou un atome de chlore.

Le composé phosphoré de formule I est de préférence un composé dans lequel m=2, q=1 et  
 25 n=p=zéro, ou un composé de formule I dans laquelle n=2, q=1, m=p=zéro. Dans le cas où m=2 Cat<sup>+</sup> est de préférence soit un proton H<sup>+</sup> soit un cation alcalin tel que par exemple le sodium ou le potassium suivant l'oxyde minéral de l'élément M employé en fonction en particulier de sa sensibilité à former des phases phosphates, phosphonates ou phosphinates dans les conditions d'acidités de mise en œuvre de la réaction. Dans le cas où n=2 X est de  
 30 préférence un groupe alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et souvent de 1 à 8 atomes de carbone.

Le solvant du composé phosphoré de formule I est par exemple de l'eau ou un solvant organique tel que le dimethylsulfoxyde ou le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane. Le

liquide employé pour mettre l'oxyde minéral de l'élément M en suspension est de préférence le solvant que l'on utilise pour dissoudre le composé de formule I.

Les diverses étapes de préparation des matériaux selon la présente invention sont individuellement des étapes classiques bien connues des hommes du métier et dont une référence sera donnée dans les exemples suivants qui illustre l'invention sans en limiter la portée.

### Exemple 1 (selon l'invention)

10

Dans un ballon tricol, on dissout 1,049 g ( $6,64 \cdot 10^{-3}$  mole) d'acide phénylphosphonique dans un mélange méthanol/eau (750/250 ml). Le pH de la solution mesuré par un pHmètre préalablement standardisé est égal à 3,2. Le pH est ensuite ajusté à 6 par ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de normalité 1N. Une suspension de 2 g ( $1,96 \cdot 10^{-2}$  mole)

15

d'alumine C Degussa dans 200 ml d'eau permutée est alors ajoutée. Un réfrigérant est ajouté au montage et le mélange réactionnel agité pendant 24 heures à température ambiante. Le solide est ensuite filtré et lavé 5 fois avec 50 ml de méthanol de façon à ôter l'acide phénylphosphonique physisorbé. Le solide est ensuite lavé avec de l'eau permutée, de l'éthanol, de l'acétone et de l'éther et séché pendant 5 heures à  $120^{\circ}\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

20

L'analyse élémentaire du solide 1 donne les résultats suivant : Al 37,0%, P 2,1%. Soit un rapport molaire Al/P de 20,2.

25

Le spectre de RMN du phosphore  $^{31}\text{P}$  du solide 1 (voir figure 1) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 11,7 ppm avec un épaulement à 10,5 ppm, correspondant au déplacement chimique attendu pour des groupes phénylphosphonates liés à la surface des particules d'alumine. La surface spécifique de l'alumine utilisée comme support reste inchangée à  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### Exemple 2 (selon l'invention)

30

Dans un ballon tricol, on dissout 1,42 g ( $6,64 \cdot 10^{-3}$  mole) de diéthylphénylphosphonate dans 40 ml de dichlorométhane sec. Une suspension de 2 g ( $1,96 \cdot 10^{-2}$  mole) d'alumine C Degussa (préalablement séchée pendant une nuit à  $120^{\circ}\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) dans 40 ml de dichlorométhane sec est alors ajoutée. Un réfrigérant est ajouté au montage qui est placé sous

argon .Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à 40°C. Le solide est ensuite filtré et lavé 5 fois avec 50 ml de méthanol de façon à ôter le diéthylphénylphosphonate physisorbé. Le solide est ensuite lavé avec du dichlorométhane sec, de l'acétone et de l'éther et séché pendant 5 heures à 120°C sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

- 5 L'analyse élémentaire du solide 2 donne les résultats suivant : Al 50,5%, P 1,0% soit un rapport molaire Al/P de 58.

Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide 2 (voir figure 1) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 11,3 ppm correspondant au déplacement chimique  
10 attendu pour des groupes phénylphosphonates liés à la surface des particules d'alumine. la surface spécifique de l'alumine utilisée comme support reste inchangée à 90 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 3 (comparatif)

- 15 Dans cet exemple on opère en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 du brevet US 4,788,176. Dans un ballon tricol, on dissout 1,58 g ( $1 \cdot 10^{-2}$  mole) d'acide phénylphosphonique dans 100 ml d'eau permutée (concentration 0,1 M). Cette solution est ajoutée à 10 g ( $9,8 \cdot 10^{-2}$  mole) d'alumine C Degussa (surface spécifique 90 m<sup>2</sup>/g) (préalablement séchée pendant une nuit à 120°C sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar). On obtient alors une pâte  
20 très dense ; ce mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à température ambiante. Le solide est ensuite filtré et lavé à l'eau puis au méthanol de façon à ôter l'acide phénylphosphonique physisorbé et séché pendant 5 heures à 110°C sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.
- L'analyse élémentaire du solide 3 donne les résultats suivant : Al : 28,8 %, P : 2,3 % soit un rapport molaire Al/P de 14,4.

25

Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide 3 (voir figure 1) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic à +2 ppm correspondant au déplacement chimique attendu pour des groupes phénylphosphonates liés à des atomes d'aluminium dans une phase phénylphosphonate d'aluminium et un épaulement à 12 ppm correspondant au déplacement  
30 chimique attendu pour des groupes phénylphosphonates liés à la surface des particules d'alumine.

De plus, le greffage dans les conditions décrites ci-dessus conduit à une augmentation importante de la surface spécifique de l'alumine utilisée comme support, qui passe de 90 m<sup>2</sup>/g avant greffage à 140 m<sup>2</sup>/g après greffage.

#### 5 Exemple 4 (selon l'invention)

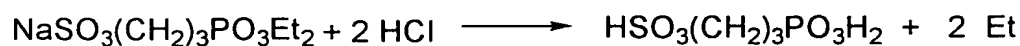
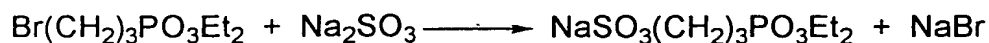
Dans cet exemple on prépare un solide fonctionnalisé contenant un groupe acide sulfonique.

Dans une première étape on a préparé selon la réaction d'Arbuzov (March, J Advanced Organic Chemistry, 3 ième édition, John Wiley & Sons, New-York, 1985 p. 848) un  
10 phosphonate de formule Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> (I').



Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on introduit 1 équivalent de triéthylphosphite et 1,5 équivalent de 1,3-dibromopropane. Le réacteur est porté à 140 °C maintenu à cette  
15 température, sous agitation pendant 24 h. Après distillation sous une pression de 0,1 millibar (mbar) (10 Pascal) à une température moyenne en fond de colonne de 90 °C on obtient le diéthyl bromopropylphosphonate de formule Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> (I') avec un rendement de 60 % en moles par rapport au triéthylphosphite introduit. Ce phosphonate est ensuite fonctionnalisé selon la procédure ci-après utilisant une réaction classique de remplacement de l'atome  
20 d'halogène par un groupe sulfonate décrite dans le livre de March, J Advanced Organic Chemistry, 3 ième édition, John Wiley & Sons, New-York, 1985 p. 363 afin d'obtenir le phosphonate de formule NaSO<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> (II). La dernière étape de cette préparation est une hydrolyse des liaisons P-OEt en liaison P-OH qui permet d'obtenir l'acide phosphonique de formule HSO<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (II').

25



Dans un ballon tricol, on dissout 1,35 g (6,64\*10<sup>-3</sup> mole) d'acide propane-1-phosphono-3-sulfonique de formule HSO<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (II') dans un mélange méthanol/eau (750/250 ml). Le  
30 pH de la solution mesuré par un pHmètre préalablement standardisé est. de 3,1 Le pH est ensuite ajusté à 6 par ajout d'une solution aqueuse d'hydroxide de sodium 1N. Une suspension de 2 g (1,96\*10<sup>-2</sup> mole) d'alumine C Degussa (préalablement séchée pendant une nuit à 120°C sous

5\*10<sup>-2</sup> mbar) dans 200 ml d'eau permutée est alors ajoutée. Un réfrigérant est ajouté au montage et le mélange réactionnel agité pendant 24 heures à température ambiante. Le solide est ensuite filtré et lavé 5 fois avec 50 ml de méthanol de façon à ôter l'acide propane-1-phosphono-3-sulfonique physisorbé. Le solide est ensuite lavé avec de l'eau permutée, de l'éthanol, de l'acétone et de l'éther et séché pendant 5 heures à 120°C sous 5\*10<sup>-2</sup> mbar. L'analyse élémentaire du solide 4 donne les résultats suivant : Al : 36,6 %, P : 0,9 % et le soufre S : 0,7 % soit un rapport molaire Al/P de 47 et un rapport molaire S/P de 0,76.

Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide 4 (voir figure 2) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 23,9 ppm et un épaulement à 19,8 ppm correspondant au déplacement chimique attendu pour des groupes O<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H liés à la surface des particules d'alumine.

### Exemple 5 (comparatif)

Dans cet exemple on opère en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 2 du brevet US 4,994,429. Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on place 4 g (39,2 mmoles) d'alumine C Degussa (préalablement séchée pendant une nuit à 120°C sous 5\*10<sup>-2</sup> mbar). On rajoute 16 ml d'une solution 0,1M d'acide phénylphosphonique dans l'eau. On porte le mélange à reflux sous agitation pendant une heure à 83°C. On laisse ensuite revenir à température ambiante et décanter. Le produit est séché dans une étuve à vide à 110°C pendant une nuit. Une fois le produit sec, il est placé dans un ballon de 100 ml et on ajoute 8 ml d'acide sulfurique fumant. On ferme le ballon et on le remue de manière à enduire toutes les particules, puis on l'agite pendant deux minutes. Le contenu du ballon est alors placé dans un erlenmeyer avec 1,2 litres (66,7 moles) d'eau désionisée et on laisse reposer le tout. Le produit est ensuite redilué 3 fois avec 1,2 litres d'eau (66,7 moles) à chaque fois. Après avoir laissé décanter le produit, on évacue l'eau et recouvre le produit avec du méthanol. On laisse reposer toute la nuit et ensuite, on évacue le méthanol. On recouvre une nouvelle fois le produit de méthanol et on le laisse s'évaporer. On sèche le produit dans une étuve à vide à 60°C pendant une nuit.

L'analyse élémentaire du solide 5 donne les résultats suivant : Al : 35,5 %, P : <0,2 %, S : 0,24 %. Il y a donc une perte très importante des groupements phosphonates, soit un rapport molaire Al/P de 203,8 et un rapport molaire S/P de 1,16.

### Exemple 6 (selon l'invention)

Dans un ballon tricol, on dissout 0,68 g ( $3,32 \cdot 10^{-3}$  mole) d'acide propane-1-phosphono-3-sulfonique de formule  $\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$  (II') préparé selon la procédure décrite ci-devant dans l'exemple 4 dans un mélange méthanol/eau (750/250 ml). Le pH de la solution mesuré par un pHmètre préalablement standardisé est égal à 3,1. Le pH est ensuite ajusté à 3,5 par ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1N. Une suspension de 2 g ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  mole) de  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa (préalablement séché pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) dans 200 ml d'eau permutée est alors ajoutée. Un réfrigérant est ajouté au montage et le mélange réactionnel agité pendant 72 heures à température ambiante. Le solide est ensuite filtré et lavé 5 fois avec 50 ml de méthanol de façon à ôter l'acide propane-1-phosphono-3-sulfonique physisorbé. Le solide est ensuite lavé avec de l'eau permutée, de l'éthanol, de l'acétone et de l'éther et séché pendant 5 heures à  $120^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

L'analyse élémentaire du solide 6 donne les résultats suivant : Ti : 55,5%, P : 0,4%, S : 0,5% soit un rapport molaire Ti/P de 90 et un rapport molaire S/P de 0,8.

Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide 6 (voir figure 3) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 24,9 ppm et un épaulement à 33,5 ppm correspondant au déplacement chimique attendu pour des groupes  $\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  greffés à la surface des particules d'oxyde de titane.

### Exemple 7

Dans cet exemple on prépare un solide fonctionnalisé contenant un groupe thiol.

Dans une première étape on a préparé selon la procédure décrite ci-devant dans l'exemple 4 le diéthyl bromopropylphosphonate de formule  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$  (I'). Dans une deuxième étape, selon la procédure décrite par exemple dans le brevet DE 1,024,964 dans un réacteur contenant 2 équivalents d'hydrogénosulfure de sodium en solution dans du méthanol on introduit goutte à goutte une solution diluée dans du méthanol contenant 1 équivalent de diéthyl bromopropylphosphonate de formule  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$  (I') on porte au reflux et on maintient au reflux sous agitation pendant 4 heures. Après évaporation du méthanol on reprend dans du pentane puis on filtre pour récupérer le bromure de sodium NaBr. Après évaporation du pentane et distillation sous vide on récupère le diéthylmercaptopropylphosphonate de formule  $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{Et}_2$ . Dans un ballon tricol, on dissout 0,70 g ( $3,32 \cdot 10^{-3}$  mole) de diéthylmercaptopropylphosphonate dans 40 ml de dichlorométhane sec. Une suspension de 2 g

( $2,5 \cdot 10^{-2}$  mole) de  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa, (préalablement séchés pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) dans 40 ml de dichlorométhane sec est alors ajoutée. Un réfrigérant est ajouté au montage qui est placé sous argon. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à  $40^\circ\text{C}$ . Le solide est ensuite filtré et lavé 5 fois avec 50 ml de méthanol de façon à ôter le  
5 diéthylmercaptopropylphosphonate physisorbé. Le solide est ensuite lavé avec du dichlorométhane sec, de l'acétone et de l'éther et séché pendant 5 heures à  $120^\circ\text{C}$  sous  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

L'analyse élémentaire du solide 7 donne les résultats suivant : Ti : 57,2%, P : 0,54 %, S :  
10 0,4% soit un rapport molaire Ti/P de 74 et un rapport molaire S/P de 0,8. Le spectre de RMN du phosphore 31 du solide 7 (voir figure 3) réalisé sur un appareil Bruker Avance 300 MHz montre un pic large à 26,6 ppm correspondant au déplacement chimique attendu pour des groupes  $\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  liés à la surface des particules d'oxyde de titane.



## REVENDECATIONS

- 1- Matériaux fonctionnalisés comportant des groupements organiques du phosphore liés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygènes à un oxyde minéral d'au moins un élément M, lesdits matériaux étant caractérisés en ce qu'ils sont essentiellement amorphes, en ce qu'ils comportent une couche essentiellement monomoléculaire de groupements organiques liés audit oxyde minéral par l'intermédiaire d'atome d'oxygènes dudit oxyde à l'atome de phosphore et en ce que lesdits matériaux sont essentiellement exempts de phase phosphate, phosphonate ou phosphinate dudit élément M.
- 2- Matériaux fonctionnalisés selon la revendication 1 comprenant, à distance de l'atome de phosphore, un groupe contenant du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre lesdits matériaux étant essentiellement exempts de phase sulfate dudit élément M.
- 3- Matériaux fonctionnalisés selon la revendication 2 dans lesquels le groupement organique contenant du soufre est choisi dans le groupe formé par les groupes thiols et leur dérivés, les groupes acides sulfoniques et leur dérivés.
- 4- Matériaux selon la revendication 2 ou 3 dans lesquels le groupement organique contenant du soufre est choisi dans le groupe formé par le groupement thiol de formule  $-SH$ , le groupement sulfure de formule  $-S-R1$  dans laquelle  $R1$  est un reste hydrocarboné et le groupement polysulfure de formule  $-(S)_y-R1$  dans laquelle  $y$  est un nombre supérieur ou égal à 2 et  $R1$  est un reste hydrocarboné
- 5- Matériaux selon la revendication 2 ou 3 dans lesquels le groupement organique contenant du soufre est choisi dans le groupe formé par le groupement acide sulfonique de formule  $-SO_3H$ , les groupements sulfonates organiques de formules  $-SO_3R1$  dans laquelle  $R1$  est un reste hydrocarboné et les groupements sulfonates minéraux de formules  $-SO_3(M')_{1/t}$  dans laquelle  $M'$  est un élément de valence  $t$  du tableau périodique des éléments et de préférence un métal alcalin.

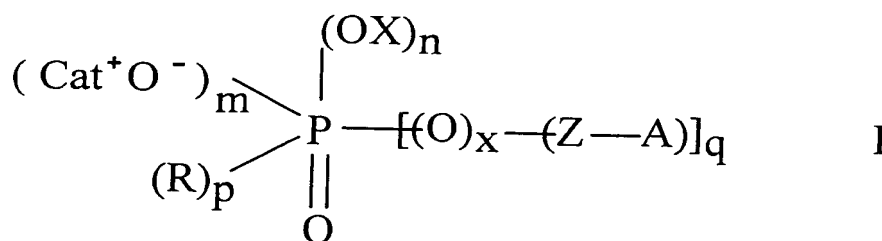
6- Matériaux selon l'une des revendications 2 à 5 dans lesquels la chaîne hydrocarbonée reliant le groupement contenant du phosphore au groupement contenant du soufre contient de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone.

7- Matériaux selon l'une des revendications 2 à 6 dans lesquels la chaîne hydrocarbonée reliant le groupement contenant du phosphore au groupement contenant du soufre est une chaîne aromatique ou une chaîne aliphatique et de préférence une chaîne aliphatique saturée.

8- Matériaux selon l'une des revendications 1 à 7 dans lesquels M désigne un éléments des groupes IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIIA, IVA, des lanthanides ou des actinides de la classification périodique des éléments.

9- Matériaux selon l'une des revendications 1 à 8 dans lesquels dans lequel M est choisi parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium, le fer, l'aluminium, le silicium et l'étain et de préférence parmi les éléments du groupe comprenant le titane, le zirconium et l'aluminium.

10- Procédé de préparation d'un matériau fonctionnalisé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on met en contact une suspension dans un liquide d'au moins un oxyde minéral d'un élément M avec une solution dans un solvant d'au moins un composé phosphoré de formule I



dans laquelle la somme  $m+n+p+q$  est égale à 3,  $m = 0, 1$  ou  $2$ ,  $q = 0, 1$  ou  $2$ ,  $x = 0$  ou  $1$ ,  $p = 0, 1$  ou  $2$ , R est un groupe hydrocarboné, X est un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné ou un groupe de formule  $\text{SiR}''_3$  dans lequel R'' est un groupe hydrocarboné, Z

est un groupe hydrocarboné comportant éventuellement des hétéroatomes,  $Cat^+$  est un cation monovalent et A est un groupe contenant du soufre ou un groupe réactif transformable en un groupe contenant du soufre, ladite mise en contact étant effectuée dans des conditions de pression, de température et d'acidité du milieu telles qu'il ne se forme pratiquement pas de phase phosphate, phosphonate, phosphinate et sulfate dudit élément M.

11- Procédé selon la revendication 10 dans lequel on met en contact une suspension dans un liquide d'au moins un oxyde minéral de l'élément M avec une solution dans un solvant du composé phosphoré de formule I dans laquelle  $Cat^+$  est un proton  $H^+$ , R est un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou une groupe alkyl-aryle ayant de 7 à 24 atomes de carbone, X est choisi dans le groupe formé par les groupes alcoyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les groupes alkyl-aryles ayant de 7 à 24 atomes de carbone et les groupes de formule  $SiR''$ , dans lequel  $R''$  est un groupe hydrocarboné, Z est un groupe alkylique bivalent saturé ou non ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe arylique bivalent ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou une groupe bivalent alkyl-arylique ou aryl-alkylique ayant de 7 à 24 atomes de carbone et A est un groupe contenant du soufre choisi parmi les groupes thiols et leurs dérivés, les groupes acides sulfoniques et leurs dérivés.

12- Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 dans laquelle le composé phosphoré de formule I est un composé dans lequel Z est un groupe alkylique bivalent saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence un groupe polyméthylène.

13- Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 dans laquelle le solvant du composé phosphoré est choisi dans le groupe formé par le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, le dichlorométhane et l'eau.

14- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13 dans lequel le composé phosphoré de formule I employé est un composé dans lequel  $m=2$ ,  $q=1$  et  $n=p=zéro$ .

15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 13 dans lequel le composé phosphoré de formule I employé est un composé dans lequel  $n=2$ ,  $q=1$  et  $m=p=zéro$ .

Figure 1

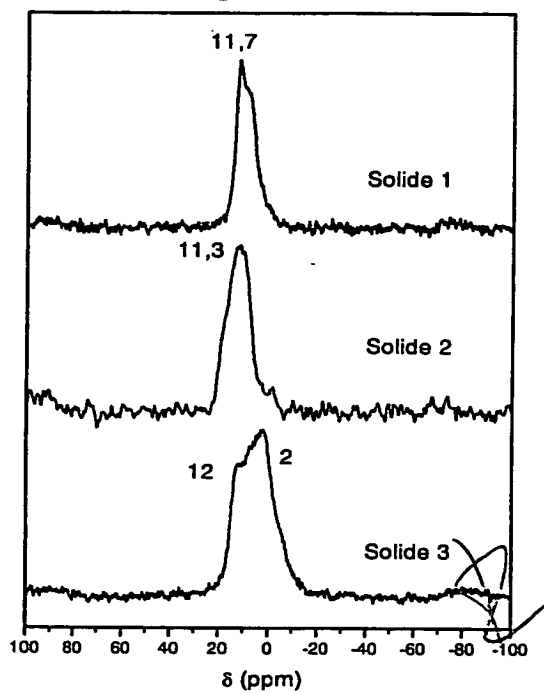


Figure 3

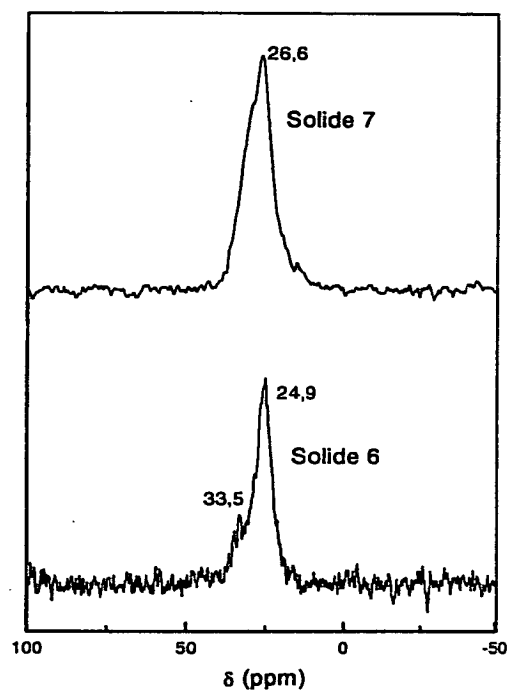
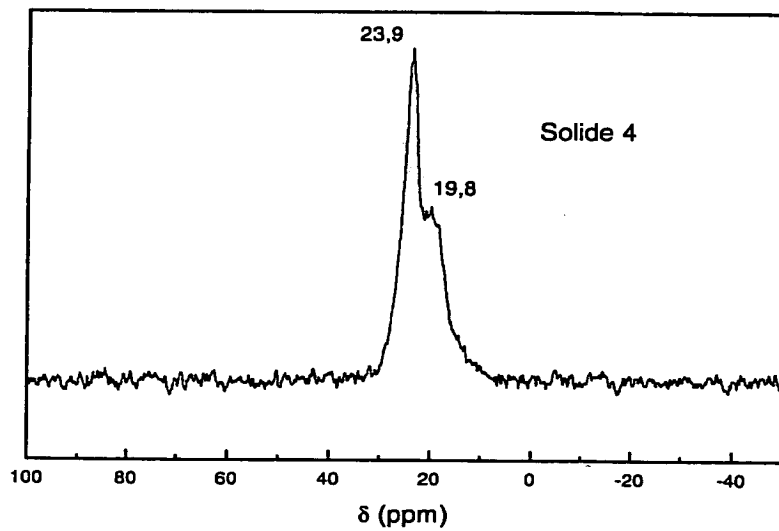


Figure 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Applicants : Alain FORESTIERE et al.

Filed : August 16, 2001

For: MATERIALS COMPRISING ORGANIC  
PHOSPHOROUS-CONTAINING GROUPS BONDED TO  
A MINERAL OXIDE VIA OXYGEN ATOMS

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.  
DOCKET NO. PET-1947